

УДК 620.22

*В. И. Болобов, А. Ю. Березин, П. Ф. Дрожжин,
А. С. Штейнберг*

ВОСПЛАМЕНЕНИЕ КОМПАКТНЫХ ОБРАЗЦОВ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ В КИСЛОРОДЕ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

Экспериментально изучены условия воспламенения нержавеющей стали в кислороде в интервале давлений 0,2—70,0 МПа. Установлено, что воспламенение образцов связано с механическим разрушением окисной пленки и взаимодействием ювенильной поверхности металла с кислородом. При этом температура воспламенения образцов без их вынужденного разрушения практически совпадает с температурой начала плавления материала и от давления кислорода не зависит. При вынужденном разрушении образцов температура воспламенения существенно снижается с ростом давления.

Проблеме воспламенения компактных металлических материалов в кислороде при повышенных давлениях уделяется значительное внимание [1]. В частности, это относится к воспламенению нержавеющей стали типа 12Х18НХ10Т — одного из основных конструкционных материалов кислородного оборудования. Несмотря на то, что по этому вопросу опубликовано значительное количество работ [1—6], имеющаяся информация достаточно противоречива, особенно в оценке влияния давления кислорода на температуру воспламенения.

В настоящей работе представлены результаты экспериментального исследования условий воспламенения компактных образцов стали в кислороде в диапазоне давлений $p = 0,2 \div 70,0$ МПа, в том числе и при механическом разрушении образцов с образованием в зоне разрушения ювенильной поверхности металла.

Эксперименты проводились в аппарате высокого давления в условиях естественной конвекции по следующим методикам:

1) с использованием цилиндрических вертикально расположенных образцов (длина $l = 100$ мм, диаметр $d = 3$ мм) при их прямом нагреве электрическим током в «холодном» ($T_r \approx 300$ К) кислороде заданного давления. Температура поверхности T_s наиболее нагретой зоны образца регистрировалась при помощи ПП-термопары, которая с целью снижения систематической погрешности приваривалась к образцу по так называемому беспайному способу [7]; погрешность замера T_s не превышала $25 \div 30$ К. Данная методика позволяла проводить эксперименты при скорости нагрева образцов до 600 К/с;

2) при косвенном нагреве цилиндрического или прямоугольного образца высотой $h = 0,2 \div 5,0$ мм в трубчатом электронагревателе (тэне) в «горячем» ($T_r = 300 \div 1723$ К) кислороде; скорость прогрева газовой среды и образца не превышала $15 \div 20$ К/с; погрешность замера T_s составляла ± 10 К.

При проведении экспериментов по этим двум методикам за температуру воспламенения T_s^* принималась температура, соответствующая моменту резкого роста температурной кривой $T_s - t$ (время), приводящему к возгоранию материала; факт возгорания устанавливался по наличию следов горения на поверхности образца.

Эксперименты по третьей методике проводились в условиях, обеспечивающих появление ювенильной металлической поверхности в контакте

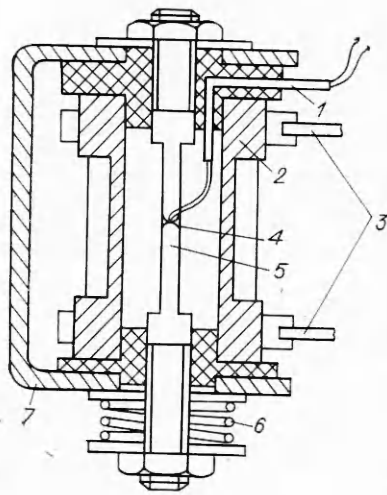


Рис. 1. Принципиальная схема разрывного устройства для изучения условий воспламенения металлических материалов при появлении ювенильной поверхности металла.

с кислородом фиксированного давления. Опыты проводились на цилиндрических образцах ($l = 100$ мм, $d = 3$ мм), подвергавшихся механическому осевому разрушению, при помощи разработанного разрывного устройства (рис. 1). Испытуемый образец 5, снабженный кольцевым концентратором напряжений 4 и термопарой 1, регистрирующей температуру поверхности вблизи места разрушения, фиксировался при помощи гаек и втулок внутри тѐна 2 и упорной скобы 7. Для создания в образце необходимого уровня растягивающих нагрузок использовали пружину 6 с различной (для каждого эксперимента) степенью сжатия. Собранный аппарат помещали в аппарат, подключали тѐн к зажимам токоподводов 3, создавали необходимое давление кислорода и включали электронагрев. При разогреве вследствие падения прочностных характеристик материала и изменности уровня растягивающих нагрузок образец разрушался. В зависимости от растягивающей нагрузки (уровня сжатия пружины) разрушение осуществлялось при заданной температуре ($T_s = 873 \div 1473$ К). Факт воспламенения устанавливается микроскопическим осмотром зоны разрушения. За T_s^* принималась температура, при которой после разрыва образца на его поверхности в месте разрушения фиксировались первые очаги возгорания (минимальный регистрируемый размер очага $\sim 30 \div 40$ мкм).

С целью оценки возможного влияния на условия возгорания способа нагрева проведена серия экспериментов при нагреве разрушаемых образцов прямым пропусканием электрического тока. Используемое для этого разрывное устройство отличалось от описанного (см. рис. 1) отсутствием тѐна и подводом электрических контактов непосредственно к месту крепления образца.

При проведении экспериментов по первым двум методикам установлено, что во всем исследованном интервале давлений кислорода образцы не воспламеняются вплоть до температур, весьма близких к температуре начала плавления (солидуса) материала, установленной в условиях проведения экспериментов при нагреве образцов в инертной среде. Указанные результаты свидетельствуют о том, что образующаяся в процессе разогрева образцов стали окисная пленка (основная фаза $(Cr, Fe)_2O_3$) обладает высокими защитными свойствами и, образуя диффузионный барьер для взаимодействия металла с кислородом, в том числе и высокого давления, предохраняет металл от возгорания. (Подобная высокая стойкость к возгоранию обнаружена авторами и в случае нагрева в кислороде высокого давления компактной меди [8].)

При достижении температуры начала плавления $T_{пл}$ стали образцы, нагреваемые прямым пропусканием тока, при всех давлениях кислорода воспламенялись. Причиной воспламенения являлось появление ювенильной поверхности расплавленного металла в контакте с кислородом. Как показали эксперименты, проведенные на воздухе и в инертной среде, образцы, нагреваемые током, подвергаются в момент плавления механическому разрушению, приводящему к появлению в зоне разрушения жидкого металла. Поскольку процесс разрушения образца при плавлении протекает достаточно быстро (< 1 с), а $T_{пл}$ стали не зависит от p , регистрируемая температура воспламенения ($T_s^* \approx 1633 \pm 30$ К) для



Рис. 2. Вид образцов нержавеющей стали после их плавления в инертной среде в зависимости от высоты образца h и толщины окисной пленки δ .

$a - h = 0,5$ мм, $\delta \sim 50$ мкм; $b - h = 6,0$ мм, $\delta \sim 10$ мкм.

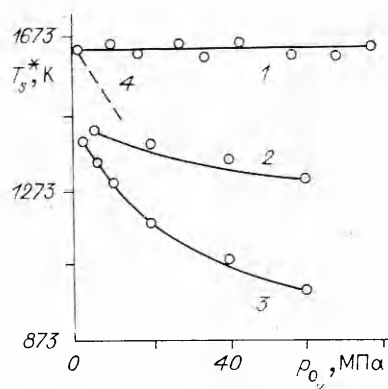


Рис. 3. Зависимость температуры воспламенения образцов стали 12X18H10T от давления кислорода.

1 — при нагреве образцов электрическим током и в тэне без вынужденного разрушения; 2 — при разрыве образцов, нагреваемых в тэне; 3 — при разрыве образцов, нагреваемых прямым пропусканием электрического тока; 4 — данные [10].

$p = 0,2 \div 70,0$ МПа практически совпадает с установленной в экспериментах температурой плавления металла.

При нагреве образцов в тэне в ряде случаев наблюдалась иная картина. Установлено, что при наличии достаточно толстой окисной пленки на металле и малой высоте образца плавление материала к его воспламенению в кислороде не приводит; превышение T_s над $T_{пл}$ без воспламенения достигало в опытах 100 К. Как показал осмотр таких образцов после их плавления в инертной среде, расплавление металла к разрушению оболочки из твердого окисла не приводит (рис. 2, *a*); в случае тонких окисных пленок и значительной высоты образца металл после плавления разрушает оболочку окисла и изменяет свою геометрическую форму (рис. 2, *b*). Эти обстоятельства свидетельствуют о том, что наличие или отсутствие воспламенения образцов нержавеющей стали при плавлении в кислороде обуславливается возможностью разрушения окисной пленки столбом расплавленного металла. Можно предположить, что предельной температурой существования условий, когда пленка окислов еще защищает расплавленный металл от взаимодействия с кислородом, является температура плавления одного из основных компонентов окисной пленки на стали, например Fe_2O_3 (1730 К [9]).

Результаты экспериментов по воспламенению стали в условиях появления ювенильной поверхности при $T < T_{пл}$ иллюстрируют кривые 2, 3 рис. 3. На рис. 3, 4 для сравнения представлены литературные данные [10] для стали ЭЯ1Т (состава, близкого к 12X18H10T), полученные для $p \leq 12$ МПа при разрыве образцов, нагреваемых электрическим током.

Из сопоставления положения кривых рис. 3 видно, что вне зависимости от способа нагрева образцы стали 12X18H10T при их вынужденном разрушении воспламеняются в кислороде различного давления при более низких температурах (см. рис. 3, 2, 3), чем образцы не подвергаемые разрушению (кривая 1). При этом, как и в [10], T_s^* образцов, подвергаемых вынужденному разрушению, существенно снижается с ростом давления. Для образцов, нагреваемых с использованием тэна, указанная зависимость (см. рис. 3, 2) в исследованном интервале давлений удовлетворительно аппроксимируется уравнением

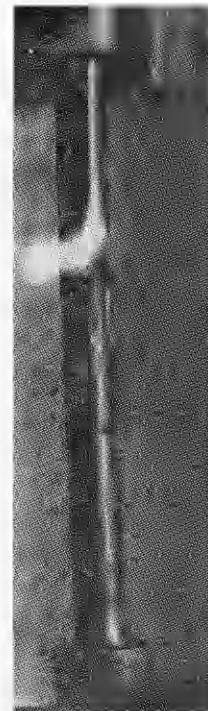
$$T_s^* = 1503 - 25,4p^{0,5}, \text{ К.} \quad (1)$$



Рис. 4. Вид поверхности разрушения образцов нержавеющей стали после их разрыва в кислороде ($p = 10$ МПа, нагрев током, $T_s^* = 1303$ К).

$a - T_s = 1323$ К, $\times 15$; $b - T_s = 1353$ К, $\times 10$.

Рис. 5. Образец стали 12Х18Н10Т, нагреваемый прямым пропусканием электрического тока и разрываемый в воздушной среде, в момент замыкания электрической цепи.



При разрыве образцов при T_s , равной или незначительно превышающей значения T_s^* кривых 2, 3 рис. 3, зона возгорания проявляется только в виде отдельных очагов (рис. 4, а); при значениях T_s , больших T_s^* на $50 \div 100$ °С, горение распространяется на всю поверхность разрушения (рис. 4, б). Существование зависимости (1) свидетельствует о том, что лимитирует процесс взаимодействия ювенильной металлической поверхности с кислородом стадия, скорость протекания которой зависит от давления.

Как видно из рис. 3, температура воспламенения образцов существенно зависит от способа их нагрева: для образцов, нагреваемых прямым пропусканием тока воспламенение происходит при температурах на $200 \div 300$ °С ниже, чем при косвенном разогреве. Этот факт может быть объяснен особенностями механического разрушения цилиндрического образца, нагреваемого прямым пропусканием электрического тока: возможностью образования между концами разрушающегося образца электрической дуги аналогичной дуге, приведенной на рис. 5; неконтролируемым локальным доразогревом металла в зоне разрушения вследствие уменьшения сечения образца. Влияние этих факторов должно существенно зависеть от условий проведения экспериментов (размера образца, величины силы тока, динамики разрушения и т. д.), что, по-видимому, и объясняет отличие полученных данных от результата [10] (см. рис. 3).

Таким образом, проведенные исследования позволяют сделать вывод о том, что воспламенение компактных образцов стали 12Х18Н10Т в кислороде связано с механическим разрушением окисной пленки и взаимодействием ювенильной поверхности металла с кислородом. Температура воспламенения образцов без их вынужденного разрушения практически совпадает с температурой начала плавления материала и от давления кислорода ($p = 0,2 \div 70,0$ МПа) не зависит ($T_s^* \approx 1603 \div 1693$ К). При вынужденном разрушении образцов температура воспламенения существенно снижается с ростом давления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов Б. А. Безопасность применения материалов в контакте с кислородом.— М.: Химия, 1974.

2. Дин Л. Е., Томпсон В. Л. // РТК.— 1961.— 31, № 7.— С. 78—85.
3. Маркштейн Г. Х. // Там же.— 1963.— 1, № 3.— С. 19.
4. Кларк А. Ф., Хаст И. Г. // Там же.— 1974.— 12, № 4.— С. 31—52.
5. Злобинский Б. М., Иоффе В. Г., Злобинский В. Б. Воспламеняемость и токсичность металлов и сплавов.— М.: Металлургия, 1972.
6. Денисенко Г. Ф., Файнштейн В. И. Техника безопасности при производстве кислорода.— М.: Металлургия, 1968.
7. Гордов А. И. Точность контактных методов измерения температуры.— М.: Изд-во стандартов, 1976.
8. Дрожжин П. Ф., Штейнберг А. С., Болобов В. И. и др. // Тез. докл. 1-го Всесоюз. совещания по макрокопической кинетике и хим. газодинамике.— Черноголовка, 1984.— Т. 1, ч. 2.
9. Бенар Ж. Окисление металлов.— М.: Металлургия, 1968.— Т. 1.
10. Несговоров Л. Я., Прозоров Ю. А., Холин В. Г. // Изв. АН ЛатвССР. Серия физ. и техн. наук.— 1968.— С. 95—100.

г. Ленинград

Поступила в редакцию 27/VII 1990

УДК 621.373.826 : 535.21

Е. И. Александров, О. Б. Сидонский, В. П. Ципилев

ВЛИЯНИЕ ВЫГОРАНИЯ В ОКРЕСТНОСТИ ПОГЛОЩАЮЩИХ ВКЛЮЧЕНИЙ НА ПРОЦЕСС ЛАЗЕРНОГО ЗАЖИГАНИЯ КОНДЕНСИРОВАННОЙ СРЕДЫ

Дано численное решение задачи о зажигании конденсированной прозрачной среды импульсным световым потоком, разогревающим поглощающее инертное включение. Показано, что как только лимитирующим условием зажигания становится запас энергии в очаге — необходим учет выгорания. Требуемый для зажигания запас энергии в очаге, даже при стремлении размеров зоны и времени энерговода к нулю, должен быть конечен.

Если обратиться к причинам катастрофических эффектов, наблюдающихся в прозрачных средах под действием интенсивных лазерных импульсов, то следует выделить круг явлений, связанных с разогревом поглощающих неоднородностей, поскольку именно это обстоятельство, как правило, ограничивает в реальных условиях оптическую прочность вещества. При этом конкретный механизм развития неустойчивости в окрестности поглощающей неоднородности и, следовательно, порог прочности, должны зависеть не только от характеристик последней, но и параметров лазерного импульса и свойств среды. В частности, если среда способна к экзотермическим превращениям, возникший температурный очаг в ее объеме способен трансформироваться в очаг химического разложения с последующим развитием, при наличии необходимых условий — в очаг горения [1].

Подобная возможность впервые продемонстрирована в работе [2] на примере инициирования азид свинца импульсами излучения неодимового и рубинового лазеров соответствием между запасом тепла, требуемым для зажигания инертным включением, и аккумулируемым на нем при облучении импульсом с критической плотностью энергии. В [3] попытались учесть темп энерговода в приближении аррениусовской кинетики реакции экзотермического разложения нулевого порядка в матрице вещества, окружающей инертную поглощающую неоднородность. Однако следует иметь в виду, что это приближение накладывает существенные ограничения на температуру очага разогрева, поскольку при высоких температурах вещество начинает разлагаться в режиме сжигания, т. е. наблюдается вырождение процесса и становится необходимым учет выгорания [4]. Для азид свинца (характерные размеры неоднородностей $R \leq 10^{-5}$ см [5]), это может иметь место при длительностях лазерных импульсов $t_0 \leq 10^{-7}$ с, на что указывает и сравнение экспериментальных данных с расчетом [3].